

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012459998      \*\*Image available\*\*  
WPI Acc No: 1999-266106/199923  
XRAM Acc No: C99-078641  
XRPX Acc No: N99-198417

**Photovoltaic element with improved back reflecting layer**

Patent Assignee: CANON KK (CANO )  
Inventor: KARIYA T  
Number of Countries: 030    Number of Patents: 007  
Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 915523	A2	19990512	EP 98120481	A	19981028	199923    B
AU 9889594	A	19990520	AU 9889594	A	19981029	199931
CN 1218995	A	19990609	CN 98125069	A	19981029	199941
JP 11220154	A	19990810	JP 98322802	A	19981028	199942
KR 99037486	A	19990525	KR 9845744	A	19981029	200032
US 6140570	A	20001031	US 98179834	A	19981028	200057
AU 729701	B	20010208	AU 9889594	A	19981029	200113

Priority Applications (No Type Date): JP 97311604 A 19971029

**Patent Details:**

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 915523	A2	E	40	H01L-031/0224	
Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT					
LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI					
AU 9889594	A			H01L-031/0232	
CN 1218995	A			H01L-031/04	
JP 11220154	A		20	H01L-031/04	
KR 99037486	A			H01L-031/00	
US 6140570	A			H01L-031/04	
AU 729701	B			H01L-031/0232	Previous Publ. patent AU 9889594

**Abstract (Basic):** EP 915523 A2

NOVELTY - The transparent electrically conductive layer of the photovoltaic element comprises a zinc oxide material, which has a light incident side surface region with a cross section with arcs contacting each other, at a proportion of 80% or more versus the entire region of the cross section.

DETAILED DESCRIPTION - The arcs have a radius of curvature of 300 Angstrom to 6 mum and an angle of elevation from the center of the curvature of 30-155 degrees.

USE - A high quality, high performance non-single crystal silicon photovoltaic element having a high reflectivity against particularly light having a wavelength in the visible region.

ADVANTAGE - The element is stable, light weight and flexible, and continuously exhibits desirable photovoltaic characteristics without deterioration even when reverse bias is applied under environmental conditions with high humidity.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The drawing shows a schematic cross sectional view of a photovoltaic element.

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基体上に、裏面反射層、透明導電層、水素を含有する非単結晶シリコン系材料からなり少なくともひとつの半導体接合を有する半導体層、金属酸化物からなる上部透明電極を順次積層し、該上部透明電極の上に集電電極を具備して構成される光起電力素子において、該透明導電層は酸化亜鉛からなり、かつ光入射側表面の断面形状が曲率半径300Å以上、6μm以下で曲率中心からの仰角が30度以上155度以下の円弧を複数連結して構成された領域を、断面領域の全体に対して80%以上含有することを特徴とする光起電力素子。

【請求項2】 前記透明導電層は前記基体上に第1の透明導電層および第2の透明導電層を順次積層した構成であり、該第1の透明導電層は酸化亜鉛の結晶粒の集合で構成され、かつそのc軸が前記基体の表面に平行である領域が50%以上、99%以下であり、さらに該第2の透明導電層は長手方向が酸化亜鉛のc軸に平行である柱状結晶粒の集合で構成され、かつ該柱状結晶粒が前記基体の表面の垂直方向に対して放射状に集合している領域が全領域の70%以上であることを特徴とする請求項1に記載の光起電力素子。

【請求項3】 前記透明導電層は5000Å以上、3μm以下の膜厚であることを特徴とする請求項1に記載の光起電力素子。

【請求項4】 前記第1の透明導電層は、前記透明導電層全体の膜厚の1%以上30%以下に相当する膜厚であることを特徴とする請求項2に記載の光起電力素子。

【請求項5】 前記透明導電層は $10^{-8}$  ( $1/\Omega\text{cm}$ ) 以上、 $10^{-2}$  ( $1/\Omega\text{cm}$ ) 以下の導電率を有することを特徴とする請求項1に記載の光起電力素子。

【請求項6】 前記第1の透明導電層および第2の透明導電層は $10^{-8}$  ( $1/\Omega\text{cm}$ ) 以上、 $10^{-2}$  ( $1/\Omega\text{cm}$ ) 以下の導電率を有することを特徴とする請求項2に記載の光起電力素子。

【請求項7】 前記第1の透明導電層および第2の透明導電層はともにスパッタリング法で形成され、かつ第1の透明導電層の形成温度は50℃以上200℃以下、第2の透明導電層の形成温度は150℃以上、400℃以下であり、かつ第2の透明導電層の形成温度は第1の透明導電層の形成温度よりも少なくとも30℃以上高いことを特徴とする請求項2に記載の光起電力素子。

【請求項8】 前記第1の透明導電層はスパッタリング法により、酸素を50%以上含有する雰囲気中で形成されたものであることを特徴とする請求項2に記載の光起電力素子。

【請求項9】 前記裏面反射層と前記透明導電層の間に酸化アルミニウムからなる中間層を有することを特徴とする請求項1に記載の光起電力素子。

【請求項10】 前記中間層は酸素を80%以上含有する雰囲気中においてアルミニウムをターゲットとして反

応性スパッタリング法で形成されたものであることを特徴とする請求項9に記載の光起電力素子。

【請求項11】 前記中間層は酸素を80%以上含有する雰囲気中において前記裏面反射層としての金属層の表面を酸化させて形成した表面酸化層であることを特徴とする請求項9に記載の光起電力素子。

【請求項12】 前記半導体層は、微結晶シリコン系材料と非晶質シリコン系材料との半導体接合を有することを特徴とする請求項1に記載の光起電力素子。

【請求項13】 前記半導体層は実質的に複数の層から構成され、ゲルマニウム、酸素、窒素、炭素のうち少なくとも一つの元素を含有する層を含むことを特徴とする請求項1に記載の光起電力素子。

【請求項14】 前記上部透明電極は $\text{SnO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ およびITOの中から選ばれる金属酸化物または前記金属酸化物の複合物で構成されることを特徴とする請求項1に記載の光起電力素子。

【請求項15】 前記集電電極は、金属ワイヤからなるコア上にクラッド層と炭素層とが順次積層されたものからなることを特徴とする請求項1に記載の光起電力素子。

【請求項16】 前記透明導電層の光入射側の断面形状が曲率半径500Å以上3μm以下で曲率中心からの仰角が50度以上150度以下の円弧を複数連結して構成され、該円弧の曲率中心を通り円弧の2等分線が該基体にほぼ垂直である領域を、断面領域の全体に対して80%以上含有することを特徴とする請求項1に記載の光起電力素子。

【請求項17】 前記透明導電層の光入射側の断面形状が曲率半径900Å以上2μm以下で曲率中心からの仰角が70度以上135度以下の円弧を複数連結して構成され、該円弧の曲率中心を通り円弧の2等分線が該基体にほぼ垂直である領域を、断面領域の全体に対して80%以上含有することを特徴とする請求項1に記載の光起電力素子。

【請求項18】 前記裏面反射層がアルミニウムを主成分とすることを特徴とする請求項1に記載の光起電力素子。

【請求項19】 前記円弧の曲率中心を通る円弧の2等分線が該基体に略垂直である領域を前記断面形状の80%以上含有することを特徴とする請求項1に記載の光起電力素子。

【請求項20】 請求項1乃至19のいずれかに記載の光起電力素子の複数個が電気的に連結され、該連結された複数の光起電力素子が樹脂封止されていることを特徴とする光起電力素子モジュール。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はシリコン系非単結晶半導体材料からなる光起電力素子に関するものである。とり

わけ光電変換効率が高く、耐久性の高い太陽電池などの光起電力素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】非単結晶シリコン系材料からなり少なくともひとつのp-i-n接合をもつ半導体層を有する太陽電池のような光起電力素子（以下、非単結晶シリコン系光起電力素子と称する）においては、その裏面反射層にAg、Cu、Alなどのような可視光領域で高い反射率を有する金属を用いて、当該光起電力素子の光電変換効率を向上させることが行われている。しかし、Ag、Cuなどのような可視光領域で高い反射率を有する金属は水分と電界の存在下ではマイグレーション現象を起こす金属として知られている。こうしたことから、Ag、Cuなどのマイグレーションを抑制する研究が行われている。例えば「日本電子材料技術協会会報、“Ag-Pd合金粉末の耐マイグレーション特性”加藤理、清水幸純」においては、Ag系金属のマイグレーション機構について考察した結果が報告されている。また、「伸銅技術研究会誌Vol. 30 page. 124-130 1991, “The Characteristics of Electrochemical Migration in Copper-Base Alloy.” 東江民夫、辻正博、宗秀彦」においては、電気機器の信頼性向上のため、銅合金の耐マイグレーション性に関し、合金元素の種類、添加量を調査し、その結果、Siが顕著な耐マイグレーション性向上に効果が認められ、Cu-Si合金にNiを添加し時効処理を行うと更に効果的であったことが報告されている。ところで、AgにCu、In、Sn、Pdなどを添加したり、CuにNi、Siなどを添加した場合、ある程度マイグレーションを抑制することができる。しかしながら、いずれの場合にあっても、他の金属を添加することによって可視光領域での反射率が低下してしまう。そのため、総合的に判断すると光起電力素子の裏面反射層としてはアルミニウムを主成分とする材料からなる薄膜層が有利である。

【0003】非単結晶シリコン系の光起電力素子においては、裏面反射層と半導体層との間に透明導電層を設け、該透明導電層の表面形状を凹凸構造（テクスチャー構造）となるようにして光の吸収効率を向上させる技術が知られている。この点、Y. Hamakawa et al., Appl. Phys. Lett., 43, p. 644 (1983), T. Tiedje et al., Proc. 16th IEEE Photovoltaic Specialist Conf. p. 1423 (1982), H. Deckman et al., Proc. 16th IEEE Photovoltaic Specialist Conf. p. 1425 (1982)、および特開昭60-84888号公報に開示されている。そして、前記透明導電層の構成

材料としては、酸化亜鉛を使用するのが有利であることが知られている。以上述べたことから、非単結晶シリコン系光起電力素子においては、裏面反射層をアルミニウムで構成し、裏面反射層と半導体層との間に酸化亜鉛で構成されたテクスチャー構造の表面形状を有する透明導電層を設けるのが有利であることが理解される。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上述した裏面反射層と透明導電層を有する非単結晶シリコン系光起電力素子であっても、高い光導電特性、高い耐久性、および低製造コストなどの要求を十分に満足することができないという問題点がある。この他以下に述べるような問題点もある。即ち、金属薄膜上に酸化亜鉛薄膜を形成する場合、酸化亜鉛の成長は該金属薄膜の材質、表面形状、表面の清浄の度合などにより大きく影響される。したがって、形成される酸化亜鉛薄膜について、それが定常的に光収集効率の高いテクスチャー構造の表面形状を有するようにすることは困難である。こうしたことから、裏面反射層としてのアルミニウムを主成分とする金属薄膜上に透明導電層としての光収集効率の高いテクスチャー構造の表面形状を有する酸化亜鉛薄膜を定常的に形成することは困難である。裏面反射層としてのアルミニウムを主成分とする金属薄膜上に透明導電層としての上述したテクスチャー構造の表面形状を有する酸化亜鉛薄膜を形成する方法として、該酸化亜鉛薄膜を厚くする（3μm程度）にする方法および該酸化亜鉛薄膜をスパッタリング法によりArガスとH<sub>2</sub>Oガスとの混合ガスを使用して形成する方法がある。しかし、前者の場合には、特に光起電力素子のコストを引き上げてしまうという問題がある。また、後者の場合には、堆積速度の低下、酸化亜鉛薄膜/アルミニウム薄膜の構成の反射率の低下、更には光起電力素子の特性、特に曲線因子の低下といった問題がある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、従来技術における上述した問題点を解決し、高品質にして高性能の光起電力素子を提供することにある。即ち、本発明は、可視光領域での反射率が高い金属を裏面反射層として使用し、高湿度環境下で逆バイアスが印加されても素子の機能が低下しない光起電力素子を提供することを目的とする。また本発明は、軽量かつ柔軟であり、屋外で長期間使用しても常時安定して所望の電力を発生する太陽電池としての光起電力素子を提供することを目的とする。上述した課題を解決し、上記目的を達成する本発明の光起電力素子（太陽電池）は、基体上に、アルミニウムを主成分とする裏面反射層、透明導電層、水素を含有する非単結晶シリコン系材料からなり少なくともひとつの半導体接合を有する半導体層、金属酸化物からなる上部透明電極を順次積層し、該上部透明電極の上に集電電極を具備して構成されるものであって、該透明導電層は

酸化亜鉛からなり、かつ光入射側表面の断面形状が曲率半径300Å以上、6μm以下で曲率中心からの仰角が30度以上155度以下の円弧を複数連結して構成された領域を、断面領域の全体に対して80%以上含有することを特徴とする。

【0006】上記透明導電層は、以下に述べるように積層構成であることができる。当該積層構成は、前記基体上に第1の透明導電層および第2の透明導電層を順次積層した構成であり、該第1の透明導電層は酸化亜鉛の結晶粒の集合で構成され、かつそのc軸が前記基体の表面に平行である領域が50%以上、99%以下であり、さらに該第2の透明導電層は長手方向が酸化亜鉛のc軸に平行である柱状結晶粒の集合で構成され、かつ該柱状結晶粒が前記基体の表面の垂直方向に対して放射状に集合している領域が全領域の70%以上であることを特徴とする。本発明における透明導電層全体の膜厚は、500Å以上、3μm以下である。前記第1の透明導電層は、透明導電層全体の膜厚の1%以上、30%以下に相当する膜厚である。また、前記透明導電層（前記第1および第2の透明導電層からなる場合を包含する）は、 $10^{-8}$  ( $1/\Omega\text{cm}$ ) 以上、 $10^{-2}$  ( $1/\Omega\text{cm}$ ) 以下の導電率を有する。前記第1および第2の透明導電層は、好ましくはスパッタリング法により形成される。その際、これらの層はそれぞれ異なった成膜温度で形成される。即ち、第1の透明導電層は50℃以上200℃以下の成膜温度で形成し、第2の透明導電層は150℃以上400℃以下の成膜温度で形成し、その際第2の透明導電層の成膜温度は第1の透明導電層の成膜温度より少なくとも30℃以上高くされる。このスパッタリング法による第1の透明導電層の形成は、酸素を50%以上含有する雰囲気中で行うのが好ましい。本発明の光起電力素子においては、上述した裏面反射層と透明導電層との間に酸化アルミニウムからなる中間層を設けることができる。該中間層は、反応性スパッタリング法により形成されたものであっても或いは上述した裏面反射層としての金属層の表面を酸化させることにより形成した裏面酸化層であってもよい。本発明は、上述した光起電力素子（太陽電池）を樹脂封止してなる光起電力素子モジュール（太陽電池モジュール）を包含する。そうした光起電力素子モジュールの一例として、複数の上述した光起電力素子を電気的に連結してなる一体物を裏面側封止材と表面側封止材とで樹脂封止したものを挙げることができる。

【0007】本発明を以下の実施態様例により説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。図1は、本発明の光起電力素子の一例の構成を模式的に示す略断面図である。図1において、101は、ステンレス、ガラスといった材料からなる基体であり、素子を支持する機能を有するものである。102は、本例では主成分がアルミニウムからなる裏面反射層であり、半導体で吸収

されなかった光を再び半導体層に導く機能を有する。103は、本例では酸化亜鉛からなる透明導電層であり、光を拡散したり短絡を防止する機能を有する。104は、透明導電層103の光入射側表面を示す。105は、pnまたはpin接合などの半導体接合を有する半導体層を示す。106は上部透明電極を示し、107は集電電極を示す。上述したように、裏面反射層102と透明導電層103の間には中間層を有してもよい（この点図1には図示せず）。以下に、これらの各構成要素について説明する。

#### 【0008】

【基体】基体101は、導電性の単体で構成されたものでも、或いは導電性の基体に薄膜などを単数または複数形成したものでもよい。また、基体の表面が導電性を有していれば基体は電気的に絶縁性のものであってもよい。導電性基体の構成材料としては、Ni, Cr, Fe, Al, Cr, Mo, Nb, Ta, V, Ti, Rhなどの金属または、これらの合金が挙げられる。これらの中、特に加工性、強度、化学的安定性、価格などの見地からAl、ステンレススチールなどが適当である。絶縁性基体の構成材料としては、ポリエステル、ポリエチレン、ポリカーボネート、セルロースアセテート、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリアミド、などの合成樹脂、ガラス、セラミックス、紙などが挙げられる。これらの絶縁性材料からなる基体の場合、その少なくとも一方の表面に上述した導電性材料からなる薄膜が形成される。基体101の形状は、板状、シート状、帯状、或いは円筒状であることができる。基体101上に設けられる薄膜は、真空蒸着法、スパッタリング法、スクリーン印刷法、ディッピング法、プラズマCVD法などの方法で形成することができる。基体101の表面は、粗面であることが好ましく、例えば、表面粗さRaが3.0μm以下であるのがよい。そうした粗面は、例えば、HNO<sub>3</sub>、HF、HCl、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>などの酸性溶液を用いて基体表面を適度にエッチングすることにより形成することができる。基体101の厚みについては、柔軟性が要求される場合には、支持体としての機能が十分発揮される範囲で可能な限り薄くすることができる。しかしながら、基体の製造上および取扱い上、また機械的強度などの観点から、通常は10μm以上とされる。なお、基体101上に形成される裏面反射層、透明導電層の膜はがれ防止のために表面は表面活性剤または有機物質で洗浄されていることが望ましい。

#### 【0009】

【裏面反射層】裏面反射層102は、主成分がアルミニウムからなるもので構成される。該裏面反射層は、単層で構成されても或いは複数の層で構成されてもよい。しかしいずれの場合にあっても、裏面反射層全体の膜厚は、100Å乃至5000Åの範囲であることが望まし

い、裏面反射層102は、真空蒸着法またはスパッタリング法により形成することが望ましい。裏面反射層102の表面は、平滑表面であっても凹凸を有するテクスチャー構造の表面であってもよい。平滑な表面性を有する場合には反射率が下がらない程度に限りなく薄くすることが望ましく、内部応力が著しく大きく膜はがれが発生する恐れのある場合には膜厚を調整することが望ましい。裏面反射層102が凹凸を有するテクスチャー構造の表面を有するようにするには、当該裏面反射としての膜を形成する際に、当該膜の形成を150℃乃至500℃の範囲の成膜温度で行い、所望の凹凸形状の表面が得られるように膜厚を調整する。しかしこのように、テクスチャー構造を有するアルミニウムからなる裏面反射層の上に酸化亜鉛の透明導電層を形成したものの反射率は平滑な表面を有する裏面反射層上に形成した場合の反射率よりも低いことが多く、その場合裏面反射性能が低下してしまうことがある。その原因は、テクスチャー構造の酸化亜鉛からなる透明導電層と当該裏面反射層とが酸化還元反応を起こし、酸化亜鉛が還元されてしまうことによるものと考えられる。したがって、透明導電層として酸化亜鉛を使用する場合には、通常、温度を150℃以上の成膜温度で形成したテクスチャー構造のアルミニウム膜は用いないことが望ましい。裏面反射層102は、化学的安定性を向上させるためにTi, Mn, Si, Moなどの元素を0.01%以上、10%以下含有してもよい。しかし裏面反射層の反射率を低下させない程度に含有させることが望ましい。

#### 【0010】

【透明導電層】上述したように、透明導電層103は、光入射側表面の断面形状が300Å乃至6μmの範囲の曲率半径で曲率中心からの仰角が仰角が30度以上155度以下の円弧を複数連結して構成され、該円弧の曲率中心を通る円弧の2等分線が基体101の表面にほぼ垂直である領域を、断面領域の全体に対して80%以上含有することを特徴とする。なお本例では透明導電層103は酸化亜鉛からなる。このように、透明導電層の光入射側表面の断面形状が上記のごとく連結された円弧で構成された領域を含むため、光の収集効率が非常に優れている。水素を含有する非単結晶シリコン系半導体層の屈折率は3.3から3.8程度であるため、(断面形状の凹凸の大きさ)×(半導体層の屈折率)が入射光の波長程度であれば入射光は半導体層と透明導電層の間の表面(図1では光入射側表面)で散乱される。また、酸化亜鉛の屈折率は2.0程度であるため、(断面形状の凹凸の大きさ)×(酸化亜鉛の屈折率)が入射光の波長程度であれば入射光は裏面反射層102で反射されて光入射側表面104で適度に散乱される。本発明者は上述したような円弧を連結した断面形状をなす透明導電層の適正化を試みた。その際、形成温度や時間変化を様々に変化させた。後述する実施例1の光起電力素子を作製して光

電変換効率を測定したところ、図10に示すように、円弧の半径が300Å以上、6μm以下で、かつ曲率中心からの仰角が30度以上155度以下で構成されている場合が光電変換効率が大いことを見いだした。また円弧の半径が500Å以上3μm以下、仰角50度以上150度以下がより好ましく、900Å以上2μm以下、70度以上135度以下がさらに好ましいことを見出した。またこのような領域の占める割合と光電変換効率との関係を調べたところ、図16に示すように、このような領域が占める割合が80%以上であるとき、良好な光電変換効率を得られることが判った。なお、図16は、円弧の半径が500Å以上3μm以下で仰角が50度以上150度以下の場合についてのデータである。このような断面形状をなす透明導電層を光入射方向からみた場合、断面形状が連結するピラミッド構造を有する従来のテクスチャー構造の酸化亜鉛の薄膜とは異なり、稜線がほとんどないので、光起電力素子の開放電圧が向上するものである。それはすなわち、稜線領域は他の領域に比べて上に形成された薄膜の膜厚が厚くなりやすい。従ってその領域だけ開放電圧が低下し、素子全体としても低下してしまうのである。本発明においては稜線がほとんど形成されないで素子全体の開放電圧は高いものである。また本発明においては谷線も従来のものよりも少ないため、光起電力素子の開放電圧が向上するものである。それはすなわち、谷の領域には通常膜形成が行われにくい。従って谷の領域では形成される膜の膜厚が薄くなるので、その微小領域でのリーク電流が発生しやすくなり、素子全体の開放電圧を低下することになる。しかし、本発明においては谷の領域が少ないので開放電圧の低下が少ない。また該透明導電層は高度にテクスチャー化されているため半導体層内部での光の干渉がない。従って半導体内部において光が強く吸収されている箇所がないため、光電子対の再結合確率が局所的に増大していることがなく、良好なフィルファクターを得ることができる。さらには再結合確率を低減できるため、光劣化を抑制することができる。断面形状が円弧の連結からなるため、あらゆる方向からの外部圧力に対する耐性を備えているものである。また酸化亜鉛薄膜を形成する際に発生する内部応力を緩和することができるため、膜はがれを発生しにくい構造である。また、裏面反射層にアルミニウムを用いているため、Ag, Cuといったマイグレーションを起こす金属とは異なり、高温高湿度環境において素子に逆バイアスを印加しても光起電力素子の光電特性が低下することはない。また、該透明導電層の厚みを5000Å乃至3μmの範囲にすることにより、光起電力素子の短絡を極力回避でき、酸化亜鉛薄膜による光起電力素子のコストを低減できる。また、Roll-to-Roll方式によって光起電力素子を製造する場合、長期間ロール状に巻いた状態で保管しても酸化亜鉛薄膜の表面の割れがなく、長期間保管による光起電力素

子の短絡が発生することがない。

【0011】図12は、上述した裏面反射層102および透明導電層103を同一のチャンバーで形成することができる成膜装置の一例を示す模式図である。以下では、当該装置により主として透明導電層を形成する場合について説明する。図12において、801は円筒形の堆積室、802は基体ホルダー、803は基体、804はヒーター、805はマッチングボックス（マッチング回路）、806はRF電源、807は裏面反射層用の金属ターゲット、808は第1の透明導電層用のターゲット、809は第2の透明導電層用のターゲット、810、811、812はDC電源、813、814、815はシャッター、816は排気管、817はガス導入管、818は回転軸、819はアライナーである。この他に、不図示ではあるがガス導入管817に接続されたガス供給装置と、排気管816に接続された真空ポンプがある。また、820はガス導入方向、821は排気方向を示す矢印である。基体803の配設された基体ホルダー802は、成膜時、回転軸818を介して毎分0.1乃至2回転をさせる。成膜開始時、基体803は100℃乃至250℃に加熱し、徐々に上昇させる。最高基体温度（成膜温度）は、400℃またはそれ以下とするのが望ましい。基体ホルダー802の回転速度および成膜温度の上昇速度は形成する層の膜厚やスパッタリング電力にも依存するので、これらのパラメーターは適宜調整するのが望ましい。最高の成膜温度は、400℃またはそれ以下であることが望ましい。この点は、酸化亜鉛薄膜をスパッタリング法で形成する場合、成膜温度が高くなるに従い堆積速度が低下し、スループットが低下する理由による。本発明においては、以下の理由から、透明導電層103は導電率が $10^{-8}$  ( $1/\Omega\text{cm}$ ) 以上、 $10^{-2}$  ( $1/\Omega\text{cm}$ ) 以下であることが望ましい。それはすなわち、導電率が極端に低いと光起電力素子のシリーズ抵抗が上昇して光電変換効率の低下をもたらすため、導電率はシリーズ抵抗の上昇を伴わない程度に大きいことが必要である。また、光起電力素子は通常クリーンな環境で形成するが、多少なりともリークパスは存在する。そこでリークパスの発生密度が少ないときでも、そのリークパスから大きな電流が流れないようにするために、ある程度導電率は小さくしなければならない。導電率が大きいと光電特性におけるシャント抵抗が小さくなり（弱いショート状態）、光電変換効率が低下してしまう。しかしながら、導電率の具体的な数値範囲は良好な光起電力素子の光電特性（シリーズ抵抗）やリークパスの密度によるところが大きい。そこで、後述する実施例1と同様な方法を用いて光起電力素子を作製し、導電率と光電変換効率の関係を調べた。該透明導電層をスパッタリング法で形成する際、酸化アルミニウムの酸化亜鉛のターゲット表面に埋め込んで同時にスパッタリングを行い、酸化亜鉛からなる該透明導電層の中に添加させ

た。添加量が多いほど導電率は上がる。その結果、図11に示すように、導電率が $10^{-8}$  ( $1/\Omega\text{cm}$ ) 以下のとき光起電力素子の光電特性においてシリーズ抵抗が大きくなりすぎて光電変換効率が低下してしまい、 $10^{-2}$  ( $1/\Omega\text{cm}$ ) 以上ではシャント抵抗が小さくなりすぎて光電変換効率が低下することが判った。

#### 【0012】

【積層構成の透明導電層】上述したように、本発明における透明導電層は、例えば図2または図4に示すような積層構成であることができる。すなわち、当該積層構成の透明導電層は基体上に第1の透明導電層103a、第2の透明導電層103bを順次積層した構成であり（図2、図4参照）、第1の透明導電層は酸化亜鉛の結晶粒の集合で構成され、かつそのc軸が基体面に平行である領域が50%以上、99%以下であり、さらに第2の透明導電層は長手方向が酸化亜鉛のc軸に平行である柱状結晶粒の集合で構成され、かつ該柱状結晶粒が基体の垂直方向に対して放射状に集合している領域が全領域の70%以上であることを特徴とする。これにより酸化亜鉛の均一性が向上する。従来のアルミニウムの薄膜の上に形成された酸化亜鉛の単一層表面を電子顕微鏡で注意深く観察すると、直径1000Å程度のピンホールが発生していることがある。しかし本発明の酸化亜鉛の透明導電層はピンホールの発生率が単一層のものに対して1%以下であることが判った。この透明導電層のピンホールの減少により光起電力素子の歩留りを飛躍的に向上できる。さらにはリーク電流が小さいため開放電圧が高いものである。また、Roll-to-roll方式によって光起電力素子を製造し、直列化、並列化を行ってモジュール化する場合、適切な大きさに切断する必要がある。その際、顕微鏡レベルでは切断部の膜はがれは避けることができなかったが、本発明の酸化亜鉛からなる透明導電層を用いることで膜はがれの領域面積を数%以下に低減することができる。その理由は従来の酸化亜鉛の結晶粒に対して本発明における酸化亜鉛の結晶粒の大きさが小さく、第1の透明導電層が裏面反射層との密着性を高め、第2の透明導電層内部の放射状に伸びた結晶粒が応力緩和に働くためと考えられる。またスパッタリング法で第1の透明導電層103aを形成する場合、基体温度を50℃以上200℃以下で形成することによって酸化亜鉛のc軸が基体表面に平行である領域が50%以上、99%以下にすることができる。上記方法にあってアルミニウムを膜中に添加させると導電率が向上するほかに基体の垂直方向に対するc軸配向性が低下し、c軸が基体に平行になりやすくなり、好ましいものである。また酸素を50%以上含む雰囲気中でスパッタリングを実施しても同様に基体面に対するc軸配向性が低下し、c軸が基体面に平行になりやすくなり、好ましいものである。また図3に示すように透明導電層と裏面反射層の間に酸化アルミニウムからなる中間層を設けた場合にも

第1の透明導電層の基体の垂直方向に対するc軸配向性が低下し、c軸が基体面に平行になりやすくなり、好ましいものである。

【0013】第2の透明導電層103bは、図2に示すように、第1の透明導電層103aのc軸が基体101に平行である部分から、放射状に結晶粒が集合し、その領域が全領域の70%以上であることが望ましい。スパッタリング法で第1および第2の透明導電層を形成する場合、第2の透明導電層を形成する際の基体温度を150℃以上400℃以下とし、且つ第1の透明導電層を形成する際の温度よりも30℃以上高い温度とすることが望ましい。そうすることでc軸配向性が向上し第2の透明導電層の断面形状が円弧を連結した形状が全体の90%以上となる。このように第1の透明導電層の形成温度よりも第2の透明導電層の形成温度を高くすることで、2つの層の結晶性と配向性を変えることができる。そのため再現性よく、断面形状が連結した円弧形状とすることができる。また、第1の透明導電層はスパッタリング法で形成する際、酸素を50%以上含有する雰囲気中で形成することにより以下に述べるような更なる効果が得られる。すなわち基体上に裏面反射層と酸化亜鉛からなる透明導電層を形成した段階で、該透明導電層側から光を入射させた時の波長500nmから1000nmまでの領域における反射率が極めて高く、さらにはテクスチャー度が極めて高いものである。従って光起電力素子の短絡光電流が向上するものである。従来ではアルミニウムを主成分とする裏面反射層の上に酸化亜鉛からなる透明導電層を真空中で連続形成すると、可視光（波長400nmから800nmまで）における反射率が低い。これは裏面反射層のアルミニウムの還元作用によって酸化亜鉛が還元され、裏面反射層と該酸化亜鉛からなる透明導電層の間に亜鉛リッチな超薄膜が形成されてしまうことが原因と考えられる。こうしたことから、本発明においては、第1の反射層を形成する際、酸素を50%以上含有する雰囲気中で形成することによって、酸化亜鉛の還元を抑制する。また、これにより良好な断面形状を有する透明導電層を形成することができる。この点の理由は明らかではないが、プラズマ状態の酸素に関わる活性種が酸化亜鉛の形成プロセスに影響し、c軸配向性を低下させているものと考えられる。また、第1の透明導電層の膜厚を、透明導電層全体の膜厚の1%以上30%以下にすることにより、スパッタリング法を用いてテクスチャー度の高い導電性薄膜を再現性よく形成することができる。すなわち第1の透明導電層は酸化亜鉛のc軸が基体に平行である結晶粒が半分以上であるこの層を透明導電層の全域に用いるとテクスチャー度の低いものになってしまう。さらにc軸が基体に垂直な第2の透明導電層が全域にあってもテクスチャー度の低いものになってしまう。本発明のような断面形状を再現性よく形成するには、第1層の酸化亜鉛の結晶粒が核となって、c軸が

基体にほぼ垂直な第2の透明導電層をより厚く成長させることがよいと考えられる。さらに、第1の透明導電層および第2の透明導電層の導電率が $10E^{-8}$  ( $1/\Omega\text{cm}$ )以上、 $10E^{-2}$  ( $1/\Omega\text{cm}$ )以下であることにより、非単結晶シリコン系材料からなる半導体層形成の際に発生したピンホールがある程度あっても光起電力素子の特性を損なうことはない。従って光起電力素子の歩留りを飛躍的に向上できるものである。

#### 【0014】

【裏面反射層及び透明導電層の形成方法】本発明における、裏面反射層102及び透明導電層103（第1および第2の透明導電層103aおよび103b）は、先に述べた図12に示す成膜装置を使用し、例えば、以下に述べる手法で形成することができる。酸洗浄および有機洗浄された基体803を円板状の基体ホルダー802上に取り付け、この円板状基体ホルダーの中心軸である回転軸818を回転させる。不図示の油拡散ポンプ/ロータリーポンプを用いて堆積室内部を約 $5 \times 10^{-6}$  Torrまで真空排気し、ガス導入管からArを導入し、806のRF電源からRF電力を堆積室内部に導入し、Arプラズマを生起する。805のマッチング回路を調整して、反射電力が最小になるようにする。この際、基体803はスパッタエッチ（逆スパッタ）され、さらに清浄な表面になる。次に、裏面反射層の形成温度になるようにヒーター804を設定し、所定の温度になったら、810のDC電源を入れ、Arプラズマ819を生起し、シャッター813を開け、基体803上に裏面反射層102を形成する。裏面反射層が所定の膜厚だけ形成されたら、シャッターを閉じ、DC電源を切る。次に、第1の透明導電層の形成温度になるようにヒーター804を設定し、所定の温度になったら、811のDC電源を入れ、Arプラズマを生起し、シャッター814を開け、第1の透明導電層103aを形成する。第1の透明導電層が所定の膜厚だけ形成されたら、シャッターを閉じ、DC電源を切る。次に、第2の透明導電層の形成温度になるようにヒーターを設定し、所定の温度になったら、812のDC電源を入れ、Arプラズマを生起し、シャッター815を開け、第2の透明導電層103bを形成する。第2の透明導電層が所定の膜厚だけ形成されたら、シャッターを閉じ、DC電源を切る。

#### 【0015】

【中間層】中間層（110、図3および図4参照）は、本例では酸化アルミニウムで構成され、裏面反射層102と透明導電層103との間に設けられるものである。当該中間層は、酸化亜鉛からなる透明導電層の還元を抑制し、その透明度低下を防止する。また当該中間層を設けることにより、裏面反射層の上に透明導電層を形成した段階における上記の反射率（波長500nmから1000nmまでの領域における反射率）を極めて高いものとすることができる。酸化アルミニウムからなる中間層

は、素子の直列抵抗を幾分大きくするが、光起電力素子の光電特性を低下するまでには至らない。また、本発明の光起電力素子における透明導電層の断面形状をさらによくする。該中間層があることによって、透明導電層、特に、第1の透明導電層のc軸配向性が抑制され、c軸が基体に平行になるものが増加するため断面形状が適正化されるものと考えられる。中間層の膜厚は10Å乃至1000Åの範囲であることが望ましい。10Å以下の場合、膜が島状になってしまい上記の効果が低下するおそれがある。1000Åを越える場合、光起電力素子のシリーズ抵抗が増加するため光導電特性が低下するおそれがある。中間層はスパッタリング法により形成できる。特に中間層を、酸素を80%以上含有する雰囲気中においてアルミニウムをターゲットとして反応性スパッタリング法で形成することにより、本発明の光起電力素子における透明導電層の断面形状をさらによくする。これとは別に、中間層は酸素を80%以上含有する雰囲気中においてアルミニウムを主成分とする裏面反射層としての金属層の表面を酸化させて形成した表面酸化層からなるものであることができる。この場合表面酸化層はアルミナであることから、透明であり、そのため反射率を低下させることはない。

#### 【0016】

【半導体層】半導体層105は、光起電力素子の光電変換効率、開放電圧、短絡光電流など光電的特性を左右する重要な層である。本発明の半導体層は1つ以上のp-i-n接合を有し、非単結晶シリコン系材料で構成される。場合によってはpn接合の上にp-i-n接合を形成してもよい。非単結晶シリコン系材料は主に、非晶質(a-)、微結晶( $\mu$ c-)、多結晶(poly-)構造からなり、例えばa-Si, a-SiGe, a-SiSn, a-SiC, a-SiO, a-SiN,  $\mu$ c-Si,  $\mu$ c-SiC, poly-Siが挙げられる。これらの材料をp型にするためには主にB, Alなどの元素を添加し、n型にするには主にP, As, Sbなどの元素を添加する。また、非晶質、微結晶構造を有する材料にはH, F, Clなどの元素を含有させ、未結合手などの欠陥を補償させることが必要である。こうすることで光起電力素子の曲線因子(フィルファクター)を飛躍的に改善できるものである。半導体層105は、基体101側からn層、i層およびp層をこの順番で、或いは逆にp層、i層、n層の順番に形成したものであってもよい。また、pn接合を用いる場合には基体101側からn-p/n-i-pでもp-n/p-i-nでもよい。p-i-n接合は1つでもよいが、光起電力素子の光劣化(強い光照射によって、曲線因子、開放電圧が下がり、結局、光電変換効率が時間経過とともに低下していく現象)を抑制するためには通常はp-i-n接合を2つ或いはそれ以上有するものがよい。図9は3つの場合の例であり、第1のi層511にはa-SiGe:H

が、第2のi層514にはa-SiGe:Hが、第3のi層517にはa-Si:Hがそれぞれ用いられる。これらのi層はそれぞれ単層であってもよいが、a-SiGe/a-Si, a-Si/a-SiGe/a-Siなどのように積層したものでよい。なお図9において、510, 513および516はそれぞれ第1のn層、第2のn層そして第3のn層を示す。また512, 515および518はそれぞれ第1のp層、第2のp層そして第3のp層を示す。

【0017】i層をより真性にするためにBなどを添加してもよい。また、pn接合を形成する場合にはpoly-Si,  $\mu$ c-Siに上記のp型、n型にする元素を添加したものをを用いることが望ましい。これらの材料は通常、上述した光劣化がなく、屋外で長期間使用する場合に好ましい。しかし、可視光の吸収係数が非晶質のものよりも小さいため通常は1 $\mu$ m以上の膜厚を要する。n層およびp層は極力光の吸収が少ない材料で構成されることが望ましい。通常a-Si, a-SiC, a-SiO, a-SiN,  $\mu$ c-Si,  $\mu$ c-SiC, poly-Siが用いられる。上記のa-Si, a-SiC, a-SiO, a-SiN,  $\mu$ c-Si,  $\mu$ c-SiCからなる非単結晶シリコン系材料からなるp-i-n接合を形成するには通常プラズマCVD法を用いる。なかでもi層を形成するには堆積速度の高いマイクロ波プラズマCVD法がよい。またpoly-Siを形成するにはプラズマCVD法、スパッタリング法などでa-Siを形成した後にレーザーを照射したり、高周波電力を印加したりしてpoly化するのがよい。上述したp-i-n接合は微結晶シリコン系材料と非晶質シリコン系材料との接合を有していてもよい。特に微結晶シリコンをp層に用いるとp層のキャリア密度を上げられるため、光起電力素子の開放電圧が向上するものである。さらに、微結晶シリコンは可視光領域での吸収係数が非晶質シリコンのそれよりも小さいため、光入射側の窓層として用いた場合、短絡光電流が増加するものである。半導体層105は、バンドギャップ調整元素を含有してもよい。例えば、i型の半導体層にゲルマニウムを含有させることによって該半導体層のバンドギャップを狭くすることができ、光起電力素子の短絡光電流を増加させることができる。このようなi層はp-i-n接合を2つ以上持つ光起電力素子の裏面反射層側のi層に使用するのがよい。また、酸素、窒素、炭素のうち少なくとも一つの元素を該半導体層に含有させることによって、半導体層のバンドギャップを広げることができる。このようなi層はp-i-n接合を2つ以上持つ光起電力素子の光入射側のi層に使用するのがよい。特に3つのp-i-n接合を有する光起電力素子で裏面反射層側の2つのi層にゲルマニウムを含有させることで光(波長300nm以上、1000nm以下)の収集効率を飛躍的に拡大することができる。



## 【0018】

【半導体層の形成方法】本発明の光起電力素子における半導体層は、例えば図13に示すようなプラズマCVD装置により形成することができる。図13において、901は反応室、902は透明導電層まで形成された基体、903はヒーター、904はコンダクタンスバルブ、905はマイクロ波導波管、906はマイクロ波導入部、907はアルミナセラミックスなどからなるマイクロ波導入窓、908はRF導入部、909はマッチング回路を内蔵するRF電源、910はプラズマ、911はシャッター、914は排気管、915はガス導入管である。912はマイクロ波の進行方向、913は排気方向、916はガス導入方向を示すものである。図には示していないが、マイクロ波電源がマイクロ波導波管に接続され、真空ポンプが図の排気管に接続され、ガス導入装置が図のガス導入管に接続されている。当該プラズマCVD装置による半導体層の形成は、例えば次のようにして行われる。まず、透明導電層まで形成した基体902を反応室901内部のヒーター903に取り付け、反応室内部の圧力が $1 \times 10^{-4}$  Torr以下になるように油拡散ポンプなどの真空ポンプで排気する。圧力が $1 \times 10^{-4}$  Torr以下になったら $H_2$ 、 $He$ などのガスをガス導入管915から反応室に導入し、ヒーター903を入れ、基体902が所望の温度になるように設定する。基体の温度が安定したところで、ガス導入管から原料ガスを導入し、不図示のマイクロ波電源からマイクロ波導波管905、マイクロ波導入部906、マイクロ波導入窓907を通してマイクロ波電力を反応室内部に導入する。プラズマ910が生じたところで所望の圧力になるようにコンダクタンスバルブ904を調整し、RF電源909を入れ、RF導入部908からRF電力を導入する。その際、マッチング回路を調整し、反射電力を最小にするのがよい。次に、シャッター911を開け、所望の膜厚を有する層が形成されたところでシャッターを閉じ、RF電力、マイクロ波電力の導入、原料ガスの導入を止め、次の層を形成する準備をする。この装置でRFプラズマCVD法による成膜を行うには上記の手順でマイクロ波の導入を行わずにRF電力だけでプラズマを生起すればよい。本発明において適用されるマイクロ波の周波数は0.1以上10GHz以下である。また0.1~0.5GHzの周波数帯域ではマイクロ波導波管の代わりに同軸ケーブルを、マイクロ波導入窓の代わりにRF導入部、908と同様の形状をした導入用電極を用いてもよい。また、RF電力の代わりにDC電力を導入してもよい。また、マイクロ波の導入方向は図13では基体と平行になっているが、基体の法線方向からでもよい。使用されるRF電力の周波数は0.3~30MHzであるが、工業的には13.56MHzが一般的に使用される。半導体層105を形成する際の基体温度はプラズマCVD法では100℃乃至500℃の範囲、

poly-Siの形成の際には400℃乃至600℃の範囲である。また層形成時の圧力はマイクロ波CVD法では0.1mTorr~100mTorr、RFプラズマCVD法では0.1Torr~5Torrが適している。また電力密度はマイクロ波プラズマCVD法ではマイクロ波電力密度は0.005~1W/cm<sup>2</sup>、同時に導入されるRF電力密度は0.01~1W/cm<sup>2</sup>が適切であり、マイクロ波電力密度よりもRF電力密度のほうが大きいほうが望ましい。RFプラズマCVD法では1~100mW/cm<sup>2</sup>が適切である。以上のような条件によって形成される膜の形成速度はマイクロ波プラズマCVD法の場合には20Å/sec~200Å/secとなるようにマイクロ波電力または原料ガス流量を調整することが望ましく、RFプラズマCVD法の場合には0.2Å/sec~20Å/secとなるようにRF電力または原料ガス流量を調整することが望ましい。半導体層105を形成する際に使用される原料ガスは、 $SiH_4$ 、 $SiF_4$ 、 $Si_2H_6$ 、 $SiH_2Cl_2$ 、 $GeH_4$ 、 $GeF_4$ 、 $SnH_4$ 、 $CH_4$ 、 $C_2H_2$ 、 $CF_4$ 、 $O_2$ 、 $N_2$ 、 $NH_3$ 、 $NO$ などが用いられ、またはこれらのガスをAr、 $H_2$ 、 $He$ などのガスで希釈してもよい。またn層にP、As、Sbなどの元素を添加するには $PH_3$ 、 $PF_5$ 、 $P_2O_5$ 、 $AsH_3$ 、 $AsF_3$ 、 $AsCl_3$ 、 $SbF_3$ 、 $SbF_5$ などのガスまたはガス化しうるのが使用される。p層にB、Alなどの元素を添加するには $B_2H_6$ 、 $BF_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $Al(CH_3)_3$ などのガスまたはガス化しうるのが使用される。また、これらのガスのうち水素ガスを重水素に置換したものを用いてもよい。RFプラズマCVD法を用いて層形成を行う場合には原料ガスをAr、 $H_2$ 、 $He$ などで1~100倍程度に希釈するのがよい。また、微結晶構造を有する非単結晶シリコン系材料を形成するには同様にAr、 $H_2$ 、 $He$ などで10~1000倍程度に希釈するのがよい。

## 【0019】

【上部透明電極】上部透明電極106は、半導体層105に効率よく光を導き、さらには光電流を損失なく集電電極107に導くために重要である。そのために該透明電極として透明導電層は、光吸収をより少なくし、反射防止効果を上げるために再現性よく膜厚を制御し、できるだけ抵抗率を下げる必要がある。これに適合した材料としては $SnO_2$ 、 $In_2O_3$ 、ITO、およびこれらの複合酸化物などが挙げられる。さらにはこれらの材料で構成される層の上に $MgF_2$ 、 $TiO_2$ などを積層して反射防止効果を上げることできる。例えば、上部透明電極としてITOを使用する際の膜厚は600Å乃至800Å程度とすることによって、可視光、紫外光および赤外光を効果的に半導体層に導くことができる。これらの材料からなる上部透明電極を半導体層上に形成するには、真空蒸着法またはスパッタリング法により、100℃~250℃程度の温度で形成すると透明かつ抵抗率の

低いものが得られる。しかし、工業的にみれば大きな面積に形成でき、堆積速度を速くすることのできるスパッタリング法が望ましい。さらにはコスト的見地からみればIn, Sn, InSn (例えばSn: 5wt%) のターゲットを用い、ArとO<sub>2</sub>を堆積室内部に導入しながら膜形成を行う反応性スパッタリング法が適している。また、上部透明電極106は抵抗率が $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度であるため、光起電力素子の直列抵抗を低減でき、光電変換効率を向上できる。

#### 【0020】

【集電電極】集電電極107は光電流の損失が少なく、さらには半導体層に効率的に光を導くためにその形状を設計する必要がある。例えば、太陽電池ハンドブック(電気学会/コロナ社)p112にあるように集電電極の幅と長さ(光入射からみたもの)を最適化する必要がある。光入射方向からみた形状は図5に示されるような楕型が望ましい。また構成材料としては、導電率の高い材料、すなわちAu, Ag, Cu, Alなどが用いられる。集電電極107はこれらの金属の層単体で構成されても、当該金属と他の金属との複数層から構成されてもよい。しかし、裏面反射層と同様、マイグレーションを起こす金属Au, Ag, Cuを使用する場合にはマイグレーションを防止する必要がある。具体的には、これらの金属のワイヤにバインダとしてウレタン樹脂をシクロヘキサノンに溶解させたカーボンペーストを塗布したものを、上部透明電極106の上にのせ、乾燥させたものを用いるのが望ましい。この部材は乾燥することによってシクロヘキサノンが蒸発し、集電電極と融着するため、接触抵抗が非常に少ないものが得られる。もしくはスクリーン印刷法で上記の電極形状にカーボンペーストを塗布し、その上に上記の金属を同じくスクリーン印刷で印刷し、乾燥させて形成してもよい。金属としてAlを用いる場合は単体、もしくはCr/Al/Crのように他の金属との複数層の形成には通常、蒸着面をマスクで覆って真空蒸着で形成したり、スパッタリングで形成してもよい。また化学的安定性を向上させるためにTi, Mn, Si, Moなどを0.1%から10%程度添加してもよい。また電流密度が高くなるところには図5に示されるように、銅板等からなるバスバー108を同時に融着してもよい。バスバー108は両面テープ109で貼り着けてもよい。導電性の基体を用いた場合には基体の裏面に同様な銅板等からなるバスバー108を融着してもよい。図7は光起電力素子モジュールに用いられる好ましい集電電極の実施形態の模式的断面図である。すなわち、細い銅ワイヤ301の周囲に銀クラッド層302を形成してなるものである。当該層302は銅ワイヤとの接触抵抗を低減する機能を有する。さらに銀クラッド層302の周囲にアクリル樹脂をバインダーとした炭素の層303を形成する。この層は上部透明電極306との密着性を維持する機能を有しかつ銀クラッド

層302との接触抵抗を低減する機能を有する。また銀クラッド層302中の銀が半導体層中に拡散することを防止する機能を有する。

#### 【0021】

【モジュール化】図8は、本発明のモジュール化した光起電力素子(太陽電池)の一例の構成を模式的に示すものである。(a)は、模式的断面図であり、(b)は光受容面側から見た模式図である。図8のモジュールは、支持体401上に、EVA(エチレン酢酸ビニル共重合体)402、ナイロン樹脂403、EVA404、ガラス不織布405をこの順で重ね、さらに複数の光起電力素子407(上述した光起電力素子の複数個)を図8に示すように電気的に直列化し各素子とは電気的に並列にバイパスダイオード406を配したものを重ね、ガラス不織布408、EVA409、ガラス不織布410、EVA411、ガラス不織布412およびフッ素樹脂413をこの順で重ね、真空加熱処理に付して樹脂封止してなるものである。上述した充填材としてのEVAは、EEA、アクリルウレタン樹脂などの透明有機樹脂に代えてもよい。また、上記ナイロン樹脂は絶縁目的で用いられるものであるが、該ナイロン樹脂に代えてPETなどの樹脂も好適に用いられる。このようなモジュール構成とすることにより、水分の浸入を抑制し、耐候性に優れたモジュールとなる。

#### 【0022】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに説明する。これらの実施例は例示的なものであり、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0023】

【実施例1】図2に示す構成で一つのpin接合を有する太陽電池(光起電力素子)を作製した。具体的には、表1に示す条件で、基体101(10cm×10cmのサイズで0.2mmの厚さのステンレスSUS430板)/Alで構成された裏面反射層102/ZnOで構成された透明導電層103(第1の透明導電層103aと第2の透明導電層103bとからなる)/半導体層105(n型のa-Si:H:Pで構成されたn層/i型のa-SiGe:Hで構成されたi層/p型のμc-Si:H:Bで構成されたp層からなる)/ITOで構成された上部透明電極106/集電電極107(Cuワイヤ/Ag/Cからなる)からなる構成の太陽電池(光起電力素子)を作製した。ここで、裏面反射層102、第1の透明導電層103aおよび第2の透明導電層103bは、図12に示した装置を用いスパッタリング法で上述した手法により形成した。半導体層105の形成は図13に示した装置を用いて行い、そのi層はマイクロ波(MW)プラズマCVD法で形成し、n層およびp層はRFプラズマCVDで形成した。上部透明電極106はスパッタリング法で形成した。基体101上に上部透明電極まで形成したものの一辺に、図5に示すように、

市販の絶縁性両面テープ109を貼り、Cu板を載せ、Cuワイヤー/Ag/Cの構成(集電電極107)の配線を行い、バスバー108を配置し、加熱して融着を行った。以上の太陽電池(光起電力素子)の作製手法を繰返し行って、複数の太陽電池(光起電力素子)を得た。得られた複数の太陽電池中の1つの断面を電子顕微鏡で観察したところ、図2に模式的に示すような断面構造であった。

#### 【0024】

【比較例1】実施例1における透明導電層の形成を表2に示す条件で通常のスパッタリング法により行った以外は、実施例1と同様にして、図6に示す構成の太陽電池(光起電力素子)を作製した。なお、図6において、201は基体、202は裏面反射層、203は透明導電層、204は光入射側表面、205は半導体層、206は上部透明電極、207は集電電極を示す。上述した太陽電池(光起電力素子)の作製手法を繰返し行って、複数の太陽電池(光起電力素子)を得た。得られた複数の太陽電池の中の1つの断面を電子顕微鏡で観察したところ、図6に模式的に示すような断面構造であった。

#### 【0025】

【評価】実施例1で得られた太陽電池(以下、“試料実1”)および比較例1で得られた太陽電池(以下、“試料比1”)のそれぞれについて以下に述べるように太陽電池特性の評価を行った。

(1) 試料実1および試料比1のそれぞれについて、初期特性(光導電特性、リーク電流、低照度開放電圧)を測定した。ソーラーシミュレーター(AM1.5、100mW/cm<sup>2</sup>、表面温度25℃)を用いて(i)光電変換効率、(ii)開放電圧、および(iii)短絡光電流を測定した。その結果、これら評価項(i)乃至(iii)について、試料実1は試料比1と比較して、それぞれ1.15倍、1.04倍、1.06倍優れていることが判った。

(2) 上記(1)の評価に付した試料実1および試料比1のそれぞれについて、照度500ルクス程度の蛍光灯下(低照度)における開放電圧を測定した。その結果、試料実1は試料比1と比較して、1.5倍優れていることが判った。

(3) 略所において、上記(2)の評価に付した試料実1および試料比1のそれぞれに逆バイアスを印加し、リーク電流を測定した。その結果、試料実1のリーク電流は、試料比1のリーク電流の1/10程度と小さく、優れていることが判った。

(4) 加速試験としてHHRB試験(高温、高湿、逆バイアス印加状態に対する試験)を行った。即ち、上記(3)の評価に付した試料実1および試料比1を、温度85℃、湿度85%の環境試験箱に入れて1時間放置し、両試料に逆バイアスを0.85Vを印加しながら150時間経過したところで、環境試験箱を温度25℃、

湿度50%に設定し、1時間放置した後に両試料を取り出した。このように処理した試料実1および試料比1について、上記(1)に記載したソーラーシミュレーターを用いて(i)光電変換効率、(ii)開放電圧、および(iii)短絡光電流を測定した。その結果、これら評価項(i)乃至(iii)について、試料実1は試料比1と比較して、それぞれ1.07倍、1.03倍、1.01倍優れていることが判った。また、低照度の開放電圧、リーク電流を測定したところ、試料実1は試料比1と比較して、それぞれ1.4倍、1/8程度であった。

(5) 別の試料実1および試料比1を用いて、これら試料のそれぞれについて光照射試験を行った。即ち、それぞれの試料をソーラーシミュレーター(AM1.5、100mW/cm<sup>2</sup>、表面温度50℃)に500時間暴露させたところ、ともに試験後の外観不良はみられなかった。ついで、光電変換効率、開放電圧、短絡光電流、低照度の開放電圧、リーク電流を測定したところ、開放電圧、低照度の開放電圧、リーク電流の試験前後での低下に差がみられた。試験前後における開放電圧の比(試験後の開放電圧/試験前の開放電圧)は、試料実1では0.95、試料比1では0.93であった。また試験前後における低照度の開放電圧比(試験後の低照度開放電圧/試験前の低照度開放電圧)は、試料実1では0.94、試料比1では0.89であった。さらに試験前後におけるリーク電流の比(試験後のリーク電流/試験前のリーク電流)は、試料実1では1.3、試料比1では2.5であった。

(6) さらに別の試料実1および試料比1を用いて、これら試料のそれぞれについて太陽電池関連のJIS C 8917に記載の降ひょう試験を行った。即ち、それぞれの試料に対して、氷球の直径は25mm、終速度23m/secの条件で10回、万遍なく落下させた。これら二つの試料には試験後の外観不良はみられなかった。ついで、光電変換効率、開放電圧、短絡光電流、低照度の開放電圧、リーク電流を測定したところ、開放電圧、低照度の開放電圧、リーク電流の試験前後での低下に差がみられた。試験前後における開放電圧の比(試験後の開放電圧/試験前の開放電圧)は、試料実1では0.98、試料比1では0.94であった。また試験前後における低照度の開放電圧比(試験後の低照度開放電圧/試験前の低照度開放電圧)は、試料実1では0.97、試料比1では0.92であった。さらに、試験前後におけるリーク電流の比(試験後のリーク電流/試験前のリーク電流)は、試料実1では1.1、試料比1では2.1であった。以上の評価結果から本発明の光起電力素子は従来の光起電力素子に比べて明らかに優れていることが判った。

(7) 実施例1において、透明導電層の形成温度を変化させた以外は実施例1と同様にして、複数の太陽電池

(光起電力素子)を作製した。得られた複数の太陽電池のそれぞれについて光電変換効率を測定した。ついでそれぞれの透明導電層の断面を観察し、当該透明導電層について円弧の曲率半径( $r$ )と曲率中心からの仰角( $\alpha$ )を測定した。これらの値と光電変換効率の相関関係は図10に示すとおりであった。得られた結果から、円弧の曲率半径( $r$ )が0.03乃至6 $\mu$ mの範囲であり、且つ曲率中心からの仰角( $\alpha$ )が30°乃至155°の範囲である領域が断面領域の全体に対して80%以上である場合、優れた太陽電池特性が得られることが判った。また、円弧の曲率中心を通る円弧の2等分線が基体表面に対しほぼ垂直である領域が、断面領域の全体に対して80%以上である場合に、優れた太陽電池特性が得られることが判った。なお、ほぼ垂直とは、該2等分線と基体表面のなす角が85度以上95度以下の場合をいう。

【0026】

【実施例2】表3に示した条件で、実施例1に記載したのと同様の手法で、図2に示した構成の太陽電池(光起電力素子)を作製した。但し、半導体層105は、図9に示した3つのpin接合を有するトリプルセルタイプのものにした。具体的には、ステンレスSUS430基体(サイズ:10cm×10cm、厚さ0.2mm)/裏面反射層Al/第1の透明導電層ZnO/第2の透明導電層ZnO/第1のn層a-Si:H/P/第1のi層a-SiGe:H/第1のp層 $\mu$ c-Si:H/B/第2のn層a-Si:H/P/第2のi層a-SiGe:H/第2のp層 $\mu$ c-Si:H/B/第3のi層a-Si:H/第3のp層 $\mu$ c-Si:H/B/上部透明電極ITO/集電電極Cuワイヤー/Ag/Cからなる太陽電池(光起電力素子)を作製した。以上の手法を繰返し行って複数の太陽電池を得た。得られた複数の太陽電池の中の1つを用い、その断面をSEMで観察したところ透明導電層の光入射側表面は図2に示すようになっていたことが判った。第1の透明導電層のc軸の配向性を調べたところ、c軸が基体の表面に対して水平である領域は85%程度であることが判った。第2の透明導電層のc軸の配向性を調べたところ、c軸が基体の表面に対して垂直である領域は90%程度であることが判った。

【0027】

【比較例2】実施例2において、第1および第2の透明導電層を形成せずに従来の透明導電層を形成した以外は、実施例2と同様にして複数の太陽電池(光起電力素子)を作製した。得られた複数の太陽電池の中の1つを用い、その断面を観察したところ、その透明導電層は図6に示す形態のものであることが判った。

【0028】

【評価】実施例2および比較例2で得られた太陽電池について、実施例1および比較例1におけると同様にして

評価した。その結果、実施例2の太陽電池は、実施例1の太陽電池と同様で、比較例2の太陽電池よりも明らかに優れていることが判った。

【0029】

【実施例3】本実施例では、図8に示した太陽電池モジュールを作製した。光起電力素子の構成としては図4に示した層構成を有するものを用い、半導体層は実施例2と同じくp-i-n接合を3つ有するものを用いた。基体として長尺シートを用い、生産性の高いRoll-to-Roll方式で裏面反射層、中間層、第1の透明導電層、第2の透明導電層を順次形成した。さらに、半導体層、上部透明電極を形成する際にもRoll-to-Roll方式を採用した。以下にその詳細を説明する。図14に示した装置は、可とう性(柔軟性)を有する長尺シート状の基体1001の表面上にいくつかの薄膜を真空中で連続的に形成することのできる成膜装置である。1001はステンレスなどの可とう性を有する長尺基体、1008はこの基体をロール状に巻きつけた送り出しロール、1009は該基体を巻き取る巻き取りロール、1002は送り出しロールを内部に固定することのできる真空容器で、配管1018を介してロータリーポンプなどの真空ポンプ1016が接続されている。同様に巻き取りロール1009は真空容器1007に固定され、真空ポンプが接続されている。真空容器1002と1007の間にはガスゲート1021と呼ばれる基体の通路と、DCマグネトロンスパッタリング法によって所望の膜を形成する真空容器1003、1004、1005、1006が図14に示すように接続されている。ガスゲート1021には図示のようにガス導入管1010を接続してArなどの掃気用ガス1011を流入させ、異なる種類の膜を形成する真空容器の間でガスの相互拡散が起こらないようにすることができる。これにより良好な接合を形成できる。ガスゲートは各真空容器の間に接続されているが連続する真空容器で同じ膜を形成する場合にはガスゲートをその間に具備する必要はない。真空容器1003、1004、1005、1006には配管1019を通して拡散ポンプ1017が接続され、さらに配管を通してロータリーポンプなどの真空ポンプが接続されている。さらに真空容器1003、1004、1005、1006の内部には基体を加熱するヒーター1014、所望の膜を形成するためのターゲット1023、磁石を内蔵した電極1013、スパッタリング用のガス1022を導入するためのガス導入管1020が具備されている。また各電極にはDC電源1012が接続されている。

【0030】以下に上述した図14に示した成膜装置を使用して成膜を行う手順を述べる。まずステンレスなどの可とう性を有する長尺基体を巻いた送り出しロールを真空容器1002内に固定し、基体先端を各ガスゲート、真空容器1003、1004、1005、1006

を通して真空容器1007内部に固定された巻き取りロールに巻き付ける。各真空ポンプを起動し各真空容器の内圧が数mTorrになるまで真空排気する。ガス導入管1010からArガスを、1020からは所望の成膜用原料ガスを導入し、各ヒーター電源を入れ、基体を矢印1024の方向に搬送する。基体の温度が一定になったところで各DC電源を入れ、真空容器1003、1004、1005、1006の中でプラズマ1015を生起し、所望の膜を形成する。基体の終端部にさしかかったら搬送を止め、各DC電源、各ヒーター電源を切り、基体を冷却する。基体の温度が室温程度になったら各真空容器をリークし、巻き取りロールを取り出す。上記の手法で、厚さ0.15mmのステンレス基体を使用し、表4に示す条件で該ステンレス基体上に、裏面反射層、中間層、第1の透明導電層、第2の透明導電層を連続的に形成した。これらの層を積層したものの反射率を測定したところ、良好な反射スペクトルが得られた。また第2の透明導電層の光入射側表面の断面形状をSEMで観察したところ、図4に示すように、円弧を連結した形状をなしていることが判った。さらに透明導電層のピンホールを注意深く計数したところ、非常に少ないことが判った。

【0031】上記で形成した透明導電層上に図15に示すRoll-to-Roll方式の成膜装置を用いて半導体層を形成した。図15の装置は、長尺基体上に9層からなる半導体層を連続的に形成する装置であり、一部の真空容器は図から省略した。1101は上記の薄膜を形成した長尺基体、1108はこの基体をロール状に巻きつけた送り出しロール、1109は該基体を巻き取る巻き取りロール、1102は送り出しロールを内部に固定することのできる真空容器で、配管1118を介してロータリーポンプなどの真空ポンプ1116が接続されている。巻き取りロール1109は真空容器1107に固定され、真空ポンプが接続されている。真空容器1102と1107の間には、所望の膜を形成する真空容器1103-a、1104-a、1103-b（不図示）、1103-c（不図示）、1104-b（不図示）、1103-d（不図示）、1103-e（不図示）、1104-c（不図示）、1103-f、1105が順次配置され、各真空容器の間にガスゲート1121が接続されている。各ガスゲート1121には図示のようにガス導入管1110を接続してAr、H<sub>2</sub>などの掃気用ガス1111を流入させ、異なる種類の膜を形成する真空容器の間でガスの相互拡散が起こらないようにすることができる。このため良好なpin接合を形成できる。連続する真空容器で同じ膜を形成する場合にはガスゲートをその間に具備する必要はない。真空容器1103-a、1103-b、1103-c、1103-d、1103-fにおいてはRFプラズマCVD法を実施することができる。当該真空容器には配管1118を

通してロータリーポンプとガス導入管1122が接続され、内部にはヒーター1114とRF電極1113が固定されている。該RF電極にはRF電源1112が接続されている。また、真空容器1104-a、1104-b、1104-cにおいてはマイクロ波プラズマCVD法を実施することができる。該真空容器には配管1119を通して拡散ポンプ1117が接続され、さらに配管を通してロータリーポンプなどの真空ポンプが接続されている。さらにガス導入管1122が接続され、内部にはヒーター1114が固定されている。さらに該真空容器の壁には誘電体窓1125が接続され、マイクロ波導入部1126、導波管1127、マッチング調整部1128、マイクロ波電源1129が順次接続されている。マイクロ波電源からでたマイクロ波電力はマッチング調整部、導波管を通り、マイクロ波導入部で拡大され、誘電体窓を通して真空容器に導入される。真空容器1105においてはDCマグネトロン・スパッタリング法を行い、上部透明電極を形成することができる。この真空容器にも拡散ポンプとロータリーポンプ、ガス導入管が接続されている。内部には上部透明電極用のターゲット1130と内部に磁石を内蔵した電極1131とヒーター1114を具備し、電極1131にはDC電源1123が接続されている。

【0032】以下に上述した図15に示した成膜装置を使用して成膜を行う手順を述べる。まず透明導電層まで形成された上記のステンレス基体を巻いた送り出しロール1108を真空容器1102内に固定し、基体先端を各ガスゲート、各真空容器を通して真空容器907内部に固定された巻き取りロール1109に巻き付ける。各真空ポンプを起動し各真空容器の内圧が数mTorrになるまで真空排気する。ガス導入管1111からArガスを、1120からは半導体層および上部透明電極形成用の原料ガスを導入し、各ヒーター電源を入れ、基体を矢印1124の方向に搬送する。基体の温度が一定になったところで各RF電源、各マイクロ波電源、DC電源を入れ、マッチングを調整して各真空容器内部にプラズマを生起し、所望の膜を形成する。基体の終端部にさしかかったら搬送を止め、各DC電源、各マイクロ波電源、DC電源および各ヒーター電源を切り、基体を冷却する。基体の温度が室温程度になったら各真空容器をリークし、巻き取りロールを取り出す。上記の手法により、表4に示す条件で、第1のn層a-Si:H:P/第1のi層a-SiGe:H/第1のp層μc-Si:H:B/第2のn層a-Si:H:P/第2のi層a-SiGe:H/第2のp層μc-Si:H:B/第3のn層a-Si:H:P/第3のi層a-Si:H/第3のp層μc-Si:H:B/上部透明電極ITOを形成した。かくして上部透明電極まで形成されたロール状のステンレス基体を成膜装置から取り出し、上記透明電極当該基体を切断して30cm×30cmのサイズの光起

電力素子を複数個得た。これらの光起電力素子に実施例1におけると同様にして集電電極とバスバーを取り付けた。ついで、図8に示すように4個の光起電力素子を直列化して一体化し、各光起電力素子とは並列にバイパスダイオードを接続した。次に、厚さ0.3mmの支持基板の上にEVA、ナイロン樹脂、EVA、ガラス不織布、上記一体化した光起電力素子、ガラス不織布、EVA、ガラス不織布、EVA、ガラス不織布、フッ素樹脂を重ねあわせ、得られたものを加熱真空封止（ラミネーション）処理に付した。以上のようにして、35cm×130cmのサイズの太陽電池モジュールを複数個作製した。得られた太陽電池モジュールについて、実施例1および比較例1におけると同様に評価した。その結果、初期特性、HHRB試験、降ひょう試験、光照射試験のいずれの場合にも満足のいく結果が得られ、実施例1の太陽電池よりもさらに優れた特性のものであった。更に、太陽電池JIS C8917に基づいたねじり試験を行った。即ち、3つの角を固定し、ひとつの角を3cmだけ変位させる「ねじり」をひとつの角に対して50回繰返した。同様な「ねじり」をすべての角について行った。当該試験後、光導電特性、リーク電流、低照度開放電圧を測定したところ、特性は試験前に対して、0.99, 1.1, 0.97と優れていた。以上のように本発明の光起電力モジュールは優れた特性を有するものであることが判った。

## 【0033】

【実施例4】実施例1において、透明導電層の厚みを2μmとした以外は実施例1と同様にして、複数の太陽電池を作製した。得られた複数個の太陽電池の中の1つを用い、その断面をSEMで観察したところ透明導電層の光入射側表面は図2に示すようになっていることが判った。さらに第1の透明導電層のc軸の配向性を調べたところ、c軸が基体に対して垂直である領域は95%程度

であることが判った。残りの太陽電池を用いて、実施例1および比較例1におけると同様にして評価した。その結果、本実施例で得られた太陽電池は、実施例1の太陽電池と同様に太陽電池特性の優れたものであることが判った。

## 【0034】

【実施例5】実施例2において、第1の透明導電層の厚みを0.05μmとし、第2の透明導電層の厚みを1.5μmとした以外は実施例2と同様にして、複数の太陽電池を作製した。得られた複数個の太陽電池の中の1つを用い、その断面をSEMで観察したところ透明導電層の光入射側表面は図2に示すようになっていることが判った。残りの太陽電池を用いて、実施例1および比較例1におけると同様にして評価した。その結果、本実施例で得られた太陽電池は、実施例2の太陽電池と同様に太陽電池特性の優れたものであることが判った。

## 【0035】

【実施例6】実施例1において、裏面反射層を形成した後、アルミニウムからなるターゲットを用いて酸素ガスでスパッタリング法を実施し、300Åの厚みの酸化アルミニウム膜からなる中間層を形成し、該中間層を裏面反射層と透明導電層との間に設けた以外は、実施例1と同様にして図3に示した構成の太陽電池を複数個作製した。得られた複数個の太陽電池の中の1つを用い、その断面をSEMで観察したところ透明導電層の光入射側表面は図3に示すようになっていることが判った。残りの太陽電池を用いて、実施例1および比較例1におけると同様にして評価した。その結果、本実施例で得られた太陽電池は、実施例2の太陽電池と同様に太陽電池特性の優れたものであることが判った。

## 【0036】

## 【表1】

層	材料	回転数 (rpm)	形成温度 (°C)	膜厚 (μm)	ガス	形成方法
裏面反射層	Al	8	25	0.05	Ar	SP法
透明導電層	ZnO	1	150→350	1.0	Ar	SP法

層	材料	形成温度 (°C)	膜厚 (μm)	形成方法
半導体層	第1のn層 a-Si:H:P	350	0.02	RFプラズマCVD法
	第1のi層 a-SiGe:H	350	0.10	MWプラズマCVD法
	第1のp層 μc-Si:H:B	200	0.005	RFプラズマCVD法

層	材料	形成温度 (°C)	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	ガス	形成方法
上部透明電極	ITO	160	0.08	Ar	SP法

sp法:スパッタリング法

【0037】

【表2】

層	材料	回転数 (rpm)	形成温度 (°C)	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	ガス	形成方法
透明導電層	ZnO	8	200	1.0	Ar	SP法

【0038】

【表3】

層	材料	回転数 (rpm)	形成温度 (°C)	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	ガス	形成方法
表面反射層	Al	8	25	0.05	Ar	SP法
第1の透明導電層	ZnO	8	120	0.1	Ar + O <sub>2</sub>	SP法
第2の透明導電層	ZnO	8	250	0.9	Ar	SP法

層	材料	形成温度 (°C)	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	形成方法
半 導 体 層	第1のn層 a-Si:H:P	300	0.02	RFプラズマCVD法
	第1のi層 a-SiGe:H	380	0.10	MWプラズマCVD法
	第1のp層 $\mu\text{c-Si:H:B}$	200	0.005	RFプラズマCVD法
	第2のn層 a-Si:H:P	220	0.01	RFプラズマCVD法
	第2のi層 a-SiGe:H	380	0.09	MWプラズマCVD法
	第2のp層 $\mu\text{c-Si:H:B}$	200	0.005	RFプラズマCVD法
	第3のn層 a-Si:H:P	220	0.01	RFプラズマCVD法
	第3のi層 a-Si:H	250	0.09	RFプラズマCVD法
	第3のp層 $\mu\text{c-Si:H:B}$	160	0.005	RFプラズマCVD法

層	材料	形成温度 (°C)	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	ガス	形成方法
上部透明電極	ITO	160	0.08	Ar + O <sub>2</sub>	SP法

【0039】

【表4】

真空 容器	ターゲット	層	材料	形成温度 (°C)	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	スパッタリン グ用のガス	形成方法
1003	Al	裏面反射層	Al	90	0.15	Ar	SP法
1004	Al	中間層	$\text{Al}_2\text{O}_3$	30	0.02	Ar + $\text{O}_2$	SP法
1005	ZnO	第1の 透明導電層	ZnO	150	0.15	Ar + $\text{O}_2$	SP法
1006	ZnO	第2の 透明導電層	ZnO	300	0.85	Ar	SP法

真空容器	層	材料	形成温度 (°C)	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	形成方法
1103-a	第1のn層	a-Si:H:P	300	0.02	RFプラズマCVD法
1104-a	第1のi層	a-SiGe:H	380	0.12	MWプラズマCVD法
1103-b	第1のp層	$\mu\text{c-Si:H:B}$	200	0.01	RFプラズマCVD法
1103-c	第2のn層	a-Si:H:P	220	0.01	RFプラズマCVD法
1104-b	第2のi層	a-SiGe:H	380	0.12	MWプラズマCVD法
1103-d	第2のp層	$\mu\text{c-Si:H:B}$	200	0.01	RFプラズマCVD法
1103-e	第3のn層	a-Si:H:P	220	0.01	RFプラズマCVD法
1104-c	第3のi層	a-Si:H	250	0.09	RFプラズマCVD法
1103-f	第3のp層	$\mu\text{c-Si:H:B}$	180	0.005	RFプラズマCVD法

真空 容器	ターゲット	層	材料	形成温度 (°C)	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	スパッタリン グ用のガス	形成方法
1105	ITO	上部透明電極	ITO	160	0.75	Ar + $\text{O}_2$	SP法

## 【0040】

【発明の効果】上述したように、本発明による特定の透明導電層を有する光起電力素子（太陽電池）は、光電変換効率、開放電圧、短絡光電流、低照度開放電圧、リーク電流といった光導電特性に顕著な改善をもたらす。また屋外暴露試験、機械的強度、HHRB（逆バイアスを印加して高温高湿度環境下にさらす）試験、長時間光照射における耐久性を顕著に向上する。さらに光起電力素子のコストを大幅に低減できる。特に太陽電池の電力コストを低減する。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光起電力素子（太陽電池）の一例の略断面図である。

【図2】本発明の光起電力素子（太陽電池）の一例の略断面図である。

【図3】本発明の光起電力素子（太陽電池）の一例の略断面図である。

【図4】本発明の光起電力素子（太陽電池）の一例の略

断面図である。

【図5】本発明の光起電力素子（太陽電池）の一例の光入射側の構成の説明図である。

【図6】従来の光起電力素子（太陽電池）の一例の略断面図である。

【図7】本発明の光起電力素子（太陽電池）に使用する集電電極の一例の構成を示す模式図である。

【図8】本発明の光起電力素子（太陽電池）モジュールの一例を示す。（a）は模式的断面図であり、（b）は光入射側の構成の説明図である。

【図9】本発明の光起電力素子（太陽電池）における半導体層の一例の略断面図である。

【図10】本発明による透明導電層を使用した光起電力素子（太陽電池）についての該透明導電層の円弧の曲率半径および曲率中心からの仰角と、該光起電力素子の光電変換効率の関係を示す図である。

【図11】透明導電層の導電率と該透明導電層を有する光起電力素子（太陽電池）の光電変換効率の関係を示す



図である。

【図12】本発明の光起電力素子（太陽電池）における裏面反射層と透明導電層の形成に使用する成膜装置の一例を示す図である。

【図13】本発明の光起電力素子（太陽電池）における半導体層の形成に使用する成膜装置の一例を示す図である。

【図14】本発明の光起電力素子（太陽電池）における裏面反射層と透明導電層の形成に使用するロール・ツー・ロール（Roll-to-roll）方式の成膜装置の一例を示す図である。（a）は当該成膜装置を上から見た模式図であり、（b）は当該成膜装置を横から見た模式図である。

【図15】本発明の光起電力素子（太陽電池）における半導体層の形成に使用するロール・ツー・ロール（Roll-to-roll）方式の成膜装置の一例である。（a）は当該成膜装置を上から見た模式図であり、（b）は当該成膜装置を横から見た模式図であり、（c）は当該成膜装置に設けられた真空容器を示す図である。

【図16】透明導電層について、光入射側表面の断面形状が500Å乃至3μmの範囲の曲率半径で曲率中心からの仰角が50°乃至150°の円弧を複数連結して構成され、該円弧の曲率中心を通る円弧の2等分線が基体の表面にほぼ垂直である領域の占める割合と、該透明導電層を有する光起電力素子（太陽電池）の光電変換効率の関係を示す図である。

【符号の説明】

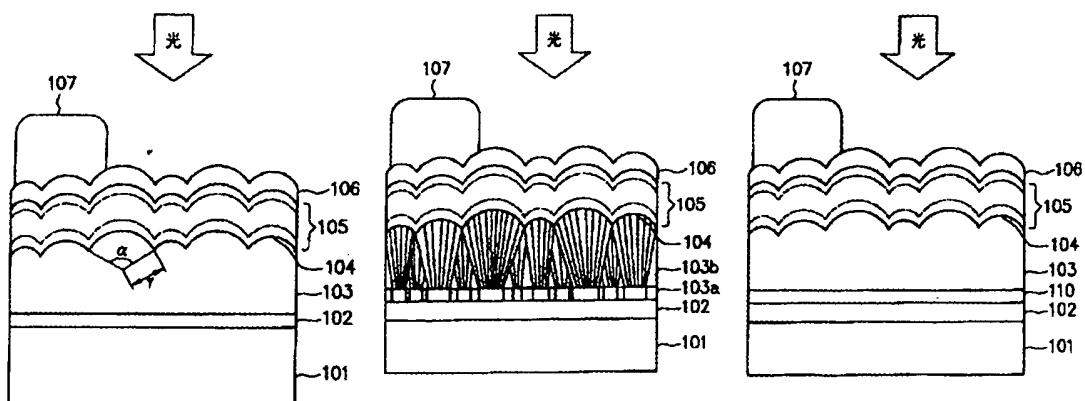
101, 201 基体  
102, 202 裏面反射層

103, 203 透明導電層  
104, 204 透明導電層の光入射側表面  
105, 205 半導体層  
106, 206, 306 上部透明電極  
107, 207, 307 集電電極  
103a 第1の透明導電層  
103b 第2の透明導電層  
108 バスバー  
109 両面テープ  
110 中間層  
301 銅ワイヤ  
302 銀クラッド層  
303 炭素層  
401 支持基板  
402, 404, 409, 411 EVA  
403 ナイロン樹脂  
405, 408, 410, 412 ガラス不織布  
406 バイパスダイオード  
407 光起電力素子  
413 フッ素樹脂  
414 バスバー  
510 第1のn層  
511 第1のi層  
512 第1のp層  
513 第2のn層  
514 第2のi層  
515 第2のp層  
516 第3のn層  
517 第3のi層  
518 第3のp層

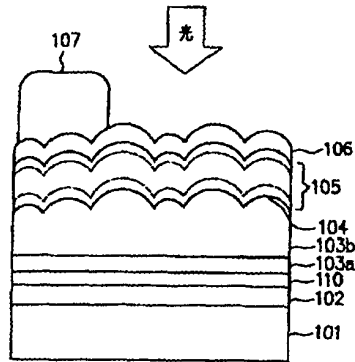
【図1】

【図2】

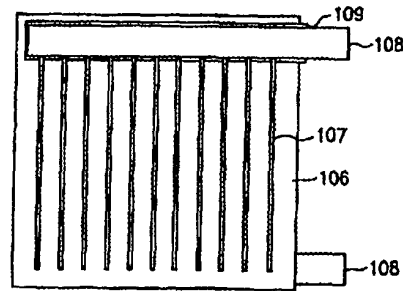
【図3】



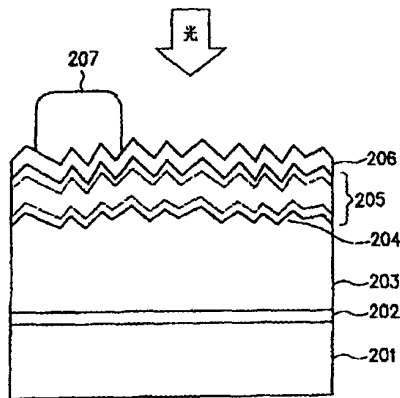
【図4】



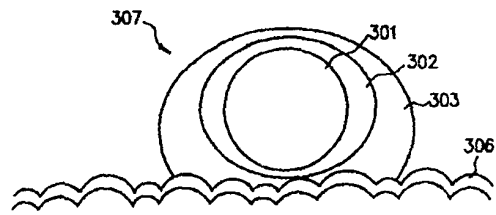
【図5】



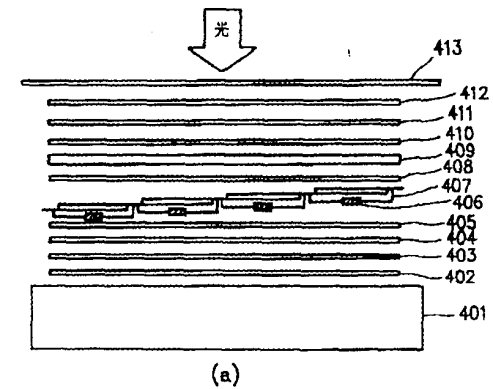
【図6】



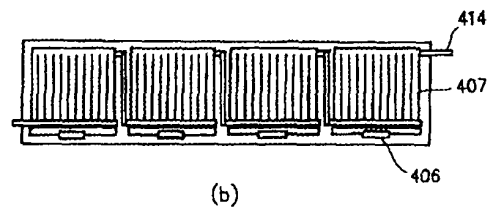
【図7】



【図8】

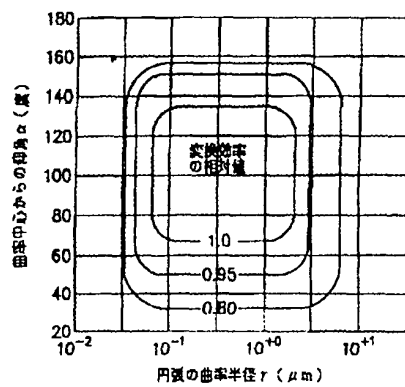


(a)

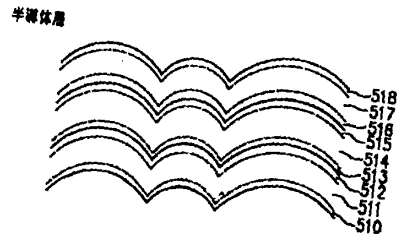


(b)

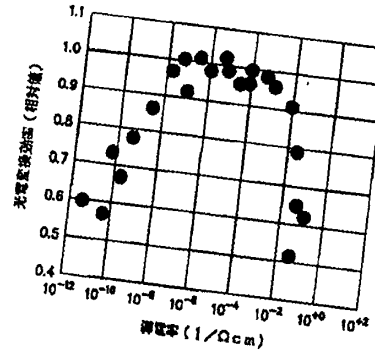
【図10】



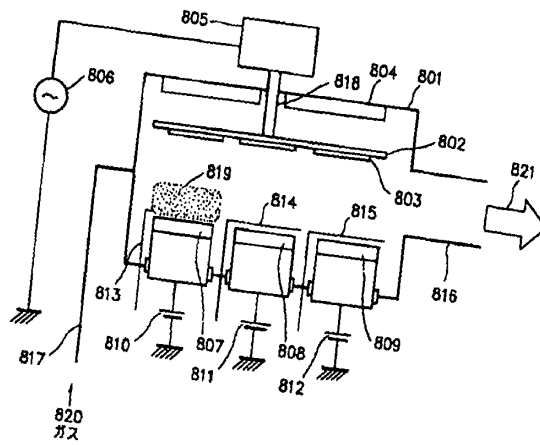
【図9】



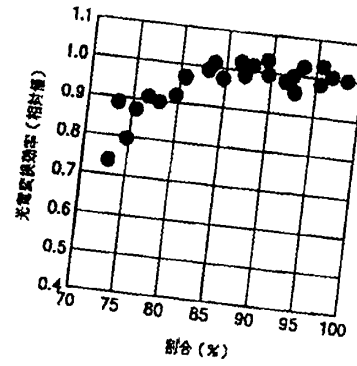
【図11】



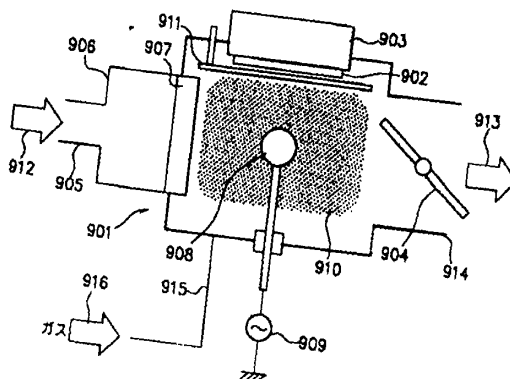
【図12】



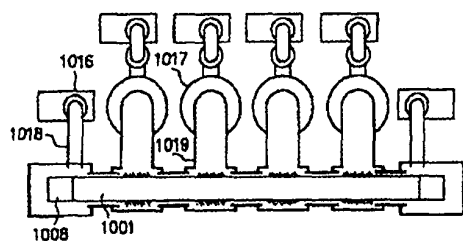
【図16】



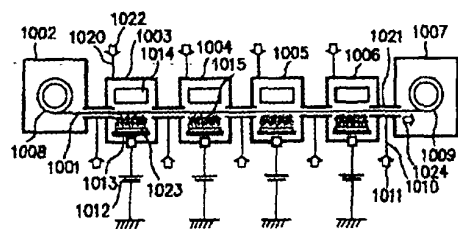
【図13】



【図14】

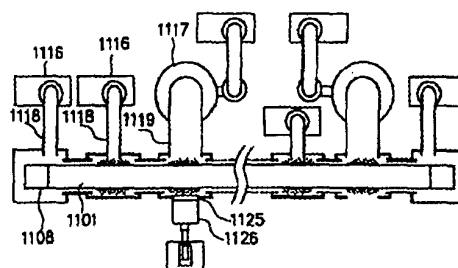


(a)

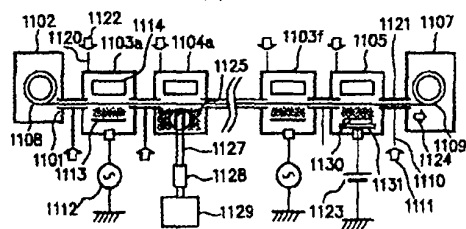


(b)

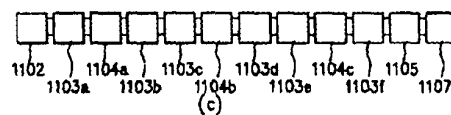
【図15】



(a)



(b)



(c)